

graphic data



European
Patent Office

esp@cenet
1998-2000

English Deutsch Français

Help index ?

☐ In my patents list | Print

DISPERSANT COMPOSITION

Bibliographic data

Description

Claims

Original document

INPADOC legal status

Publication number: JP58055034 (A)

Publication date: 1983-04-01

Inventor(s): NOOMAN JIYON HEIZU, ROORENSU RIIDAA ROBAATSU, ANSONII
JIYOSEFU AAJIRU

Applicant(s): GRACE W R & CO

Classification:

- international: **B01F17/00; B01F17/12; B01F17/52; C04B24/22; C08G16/02; B01F17/00;
B01F17/12; B01F17/52; C04B24/00; C08G16/00; (IPC1-7): B01F17/12;
B01F17/52; C04B13/28**

- European: **B01F17/00M; C04B24/22; C08G16/02B2D**

Application number: JP19820158242 19820913

Priority number(s): US19810303222 19810917

Also published as:

FR2512689 (A1)

ZA8205793 (A)

GB2106527 (A)

CA1218910 (A1)

BR8205420 (A)

more >>

[View INPADOC patent family](#)

[View list of citing documents](#)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP 58055034 (A)

Abstract of corresponding document: **FR 2512689 (A1)**

L'INVENTION CONCERNE UNE COMPOSITION DE DISPERSION. <P> SELON L'INVENTION, ELLE
CONSISTE ESSENTIELLEMENT EN UN CERTAIN NOMBRE DE SELS DE METAUX ALCALINS D'UN PRODUIT
DE CONDENSATION DE L'ACIDE NAPHTALENESULFONIQUE ET DU FORMALDEHYDE. <P> L'INVENTION
S'APPLIQUE NOTAMMENT A LA PREPARATION DE IMENTS, BETONS ET ANALOGUES. <P>

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

Internet

Inbox - Mi...

Microsoft...

esp@cenet...

esp@cenet...

IPDAS key...

Document...

DISPERSING COMPOSITION

Bibliographic data Description Claims Mosaics Original document INPADOC legal status

Publication number: CA1218910 (A1)

Publication date: 1987-03-10

Inventor(s): HAYES NORMAN J; ROBERTS LAWRENCE R; URJIL ANTHONY J

Applicant(s): GRACE W R & CO

Classification:

- international: B01F17/00; B01F17/12; B01F17/52; C04B24/22; C08G16/00; B01F17/00;

B01F17/12; B01F17/52; C04B24/00; C08G16/00; (IPC1-7): B01F17/12

- European: B01F17/00M; C04B24/22; C08G16/02B2D

Application number: CA19820408623 19820805

Priority number(s): US19810303222 19810917

View INPADOC patent family

View list of citing documents

Report a data error here

Also published as:

FR2512689 (A1)

ZA8205793 (A)

JP58055034 (A)

GB2106527 (A)

BR8205420 (A)

more >>

Abstract of CA 1218910 (A1)

A composition of matter, useful as a dispersing agent, and method of making thereof. The composition comprises certain alkali metal salts of a condensation product of naphthalenesulfonic acid and formaldehyde. The composition of matter is useful for pigment dispersions, emulsion polymerization, leather tanning, water treatment, cement fluidization and many other applications. The composition remains stable when stored in liquid form at low temperatures.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

⑩ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開

昭58—55034

⑨ Int. Cl.³
B 01 F 17/52
17/12
// C 04 B 13/28

識別記号

庁内整理番号
7203—4G
7203—4G
6542—4G

⑬ 公開 昭和58年(1983)4月1日
発明の数 2
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 分散剤組成物

⑮ 特 願 昭57—158242

⑯ 出 願 昭57(1982)9月13日

優先権主張 ⑰ 1981年9月17日 ⑱ 米国(US)
⑲ 303222

⑳ 発 明 者 ノーマン・ジョン・ヘイズ
アメリカ合衆国メイン州02046
ケネバンクポート・ワイル・デ
ステイストリクトロード・ボツ
クス876ジー

㉑ 発 明 者 ローレンス・リーダー・ロバー
ツ
アメリカ合衆国マサチューセツ

州01720アクトン・ウィザーア
ベニュー・ボツクス622—44

㉒ 発 明 者 アンソニー・ジョセフ・アージ
ル

アメリカ合衆国マサチューセツ
州02145バイフィールド・ダウ
ンフォールストリート21

㉓ 出 願 人 ダブリュー・アール・グレイス
・アンド・カンパニー

アメリカ合衆国マサチューセツ
州02140ケンブリッジ・ホイッ
トモアアベニュー62

㉔ 代 理 人 弁理士 小田島平吉

明 細 書

1 [発 明 の 名 称]

分散剤組成物

2 [特 許 請 求 の 範 囲]

1 実質的にナフタレンスルホン酸及びホルム
アルデヒドの縮合生成物の複数のアルカリ金属塩
からなる分散剤組成物。

2 組成物が水溶液の状態である、特許請求の
範囲第1項記載の組成物。

3 アルカリ金属塩がナトリウム塩及びカリウ
ム塩である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

4 カリウム塩に対するナトリウム塩のモル比
が約1:3～約1:1である、特許請求の範囲第
3項記載の組成物。

5 カリウム塩に対するナトリウム塩のモル比
が約1:2である、特許請求の範囲第4項記載の
組成物。

6 実質的にナフタレンスルホン酸及びホルム
アルデヒドの縮合生成物の複数の塩からなる分散
剤の製法であつて、

(1) 硫酸をナフタレンと反応させてナフタレン
スルホン酸を生じさせ、

(2) 該ナフタレンスルホン酸をホルムアルデヒ
ドと縮合し、そして

(3) 水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムから
なる中和剤を用いて生じたナフタレンスルホン
酸とホルムアルデヒドの縮合生成物を中和する
工程を含んでなる、

該分散剤の製造方法。

7 水酸化カリウムを加える前に水酸化ナトリ
ウムを加える、特許請求の範囲第6項記載の方法。

8 水酸化ナトリウムを加える前に水酸化カリ
ウムを加える、特許請求の範囲第6項記載の方法。

9 水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムを同

時に加える、特許請求の範囲第6項記載の方法。

10 水酸化ナトリウムを縮合生成物の第一の部分に加え、水酸化カリウムを縮合生成物の第二の部分に加え、そしてこの縮合生成物の第一及び第二の部分を一括にする、特許請求の範囲第6項記載の方法。

11 水酸化カリウムに対する水酸化ナトリウムのモル比が約1:3~約1:1である、特許請求の範囲第6項記載の方法。

12 水酸化カリウムに対する水酸化ナトリウムのモル比が約1:2である、特許請求の範囲第11項記載の方法。

3 [発明の詳細な説明]

本発明は新規な分散剤組成物に関するものである。また本発明はナフタレンスルホン酸及びホルムアルデヒドの縮合生成物のある種のアルカリ金属塩をセメント混合物、例えばセメントペースト、

に硫酸ナトリウムが存在する。分散剤として用いるナフタレンスルホン酸及びホルムアルデヒドの縮合生成物のナトリウム塩はしばしば出荷され、貯蔵され、そして液体溶液として加えられる。ナフタレンスルホン酸及びホルムアルデヒドの縮合生成物のナトリウム塩の製造における副生物である硫酸ナトリウムは例えば約18℃以下の寒い気候において濃度依存して10水和物として沈殿し得る。この結果、硫酸ナトリウム10水和物の結晶はタンク、容器などをふさぎ、生成物を正しく取り扱うことが不可能になる。

この硫酸ナトリウムは冷却し、そして戸過するか、または水酸化カルシウムで中和し、そして戸過することにより除去できる。

リヒター(Richter)による米国特許第3067247号にナフタレンスルホン酸-ホルムアルデヒド縮合物の遊離の塩を含め塩の製造

モルタル、コンクリートなどに加えることによる、水硬性セメントをベースとする混合物の特性の改善方法に関するものである。

ナフタレンスルホン酸及びホルムアルデヒドの縮合生成物の塩はセメント粒子の分散に有効であり、そしてかかるセメント分散剤は市販されている。

この縮合生成物は一般にナフタレンを過剰の硫酸でスルホン化し、その後生じたナフタレンスルホン酸をホルムアルデヒドと縮合することによりそれ自体製造される。次にこの縮合生成物をアルカリ金属水酸化物例えば水酸化ナトリウムで中和し、次にこの生成物を処理して水分を除去するか、または減少させる。市販の生成物は、更に処理しない場合は乾燥ベースで約5~22重量%の硫酸ナトリウムを含んでいる。スルホン化工程で用いる過剰の硫酸を水酸化ナトリウムで中和するため

方法が示されている。

リヒターはスルホン化工程で過剰のナフタレンを用いて硫酸ナトリウムの除去を行つてゐる。しかしながら、この方法は反応工程を通して厳密な監視が必要である。

ジョンソン(Johnson)による米国特許第3277162号にナフタレンスルホン酸及びホルムアルデヒドの縮合生成物の水溶性の塩が示されている。これらの塩のカチオンはナトリウム、カリウム、カルシウムまたはアンモニウムイオンであることができる。しかしながら、ジョンソンは低温での硫酸ナトリウム10水和物の沈殿の問題を示していない。

硫酸塩副生物を除去することなしに、ナフタレンスルホン酸及びホルムアルデヒドの縮合生成物をベースとする分散剤を低温で貯蔵するか、または使用する際にタンク、容器などをつまらせない

分散剤を製造することが本発明の目的である。

通常の分散剤で分散されたコンクリートの特性と等しいか、またはより良いコンクリート特性を与えるセメントに対する分散剤を製造することが他の目的である。

更に液体の状態で貯蔵する際に安定状態を保つ分散剤を製造することが目的である。

本発明は分散剤として有用な物質の組成物及びその製造方法を含むものである。この組成物はナフタレンスルホン酸及びホルムアルデヒドの縮合生成物のナトリウム及びカリウム塩の混合物からなるものである。この分散剤はかなりの量の硫酸塩を含んでいても低温において液状で貯蔵することができる。この組成物をコンクリートに対する分散剤として用いる場合、このコンクリートの特性は従来の分散剤で製造されるコンクリートの特性と等しいか、またはこれを越えるものである。

法は多数ある。一つの方法として、ナフタレン1モルを70°～175℃に加熱しながら濃硫酸例えば96% H_2SO_4 1～1.5モルと共に攪拌する。反応温度が最終生成物中の1-及び2-ナフタレンスルホン酸の比に影響することは公知である。

70℃乃至90℃間の温度で、ナフタレンスルホン酸は約90%の1-異性体及び10%の2-異性体から構成される。110℃では約75%の1-異性体及び25%の2-異性体が存在し；そして140℃では生成物は約25%の1-ナフタレンスルホン酸及び75%の2-ナフタレンスルホン酸である。ナフタレンスルホン酸中のこの2種の異性体の比は本発明に対してはまったく重要なことではない。いずれの異性体またはその混合物も本発明に用いることができる。

勿論、本発明に用いる他の出発物質であるホルムアルデヒドも良く知られた化学的化合物であり、

本発明は分散剤、殊に低温にて分散装置に有害である沈殿、結晶または他の固体粒子を生じない分散剤の水性溶液に関するものである。これらの分散剤はナフタレンスルホン酸及びホルムアルデヒドの縮合生成物の塩である。それらの生成の際の副生物として、分散剤には硫酸ナトリウムが含まれる。低温にて通常は硫酸ナトリウム10水和物の結晶が貯蔵タンクの底部に集まり、そして容器及び他の装置をつまらせるであろう。しかしながら、本発明によれば望ましくない硫酸塩副生物は分散装置に悪影響を及ぼす沈殿または他の固体を生じないであろう。

本発明に使用し得るナフタレンスルホン酸及びホルムアルデヒドの縮合生成物は下記の方法で調製できる：

ナフタレンスルホン酸は商業的に良く知られた製品である。ナフタレンスルホン酸を製造する方

そしてこのものは通常は30～40重量%の濃度の水溶液として一般に入手される。かかる水溶液が本発明の生成物を調製する際に好ましい。しかしながら、ホルムアルデヒドの他の原料も本発明の範囲内のものである。これらのものにはパラホルムアルデヒド及びトリオキサンが含まれる。パラホルムアルデヒドは式 $HO(CH_2O)_nH$ を有するグリコールの混合物であり、ここに n は約8～100の範囲で変わる。このものは水中で解重合し、そして水和してホルムアルデヒドの溶液を生じる。また水溶液中のトリオキサンはナフタレンをスルホン化する際に用いる硫酸の如き強酸の存在下において解重合してホルムアルデヒドを与える。

約60～130℃の温度で加熱することによりナフタレンスルホン酸及びホルムアルデヒドは縮合する。ナフタレンスルホン酸1モルに対して約

0.5～3モルのホルムアルデヒドを用いる。縮合生成物を製造する際の従来の方法は縮合が所望の程度に達した後水酸化ナトリウムを加えることを必要としている。しかしながら本発明によれば、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムの混合物をナフタレンスルホン酸及びホルムアルデヒドの縮合生成物の水溶液に加える。

水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムを別々に加えるか、またはこれらのものを混合し、そして一緒に加えることができる。また、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムをナフタレンスルホン酸及びホルムアルデヒドの縮合生成物の別々のパッチに加えることができ、かくして中和されたパッチを所望の比で配合できる。

水酸化ナトリウムに対する水酸化カリウムのモル比は水酸化ナトリウム1モルに対して水酸化カリウムを約1～約3モルの範囲とすることができ

る。好適なモル比は水酸化ナトリウム1モルに対して約2モルの水酸化カリウムである。

分散剤は脱水された粉末の状態か、または水溶液の状態かのいずれかで用いることができる。セメント分散の分野ではこのものをセメントの量を基準として約0.1～約1.0%の量でセメントに加えることができる。

この分散剤組成物は乾燥状態として水硬性セメントと予備混合するか、または混合時にコンクリート、モルタル、セメントペーストなどに加えることができる。このものは単独でか、または他の補助剤例えば硬化促進剤、遅延剤及び空気導入(entraining)剤と組み合わせて用いることができる。

実施例1

ナフタレンスルホン酸及びホルムアルデヒドの縮合生成物はタッカー(Tucker)による米国特許

第2141569号に示される方法を多少改良した方法により製造した。その改良した方法を下に示す：

適当なスルホン化用容器に入れられ、160℃に保持された濃硫酸(比重1.84)100部に攪拌しながら徐々に精製したナフタレン100部を加えた。すべてのナフタレンを導入した後(この操作は一般に約1時間を要する)、このものを160℃で4時間以上か、または試験することにより未スルホン化のナフタレンが実質的に残留していないことが示されるまで攪拌した。次にこのスルホン化混合物を約100℃に冷却し、そして次の冷却の際の固化を防止するために水44部で希釈した。この希釈した物質を80℃に更に冷却し、この温度でホルムアルデヒドの40%水溶液14.5部を加えた。次にこの混合物を80℃で3時間攪拌し；3時間後に4回の全体が58部に

なるように順次1時間おきに更にホルムアルデヒド14.5部ずつを加えた。すべてのホルムアルデヒドを加えた後、温度を1時間にわたって徐々に95～100℃に上昇させ、その温度で18時間保持し、その間に最適な効果を有する生成物が得られるまでこのものを常に攪拌した。経験的に、純粋なナフタレンを用いる場合、18時間の最終加熱時間により最良の生成物が生じることが分っている。温度が95～100℃に上昇した直後に、縮合反応系の中に未反応のアルデヒドは実質的に全く残っていないことが分つた。18時間の最後の期間中に混合物は徐々に濃密になり、最終的には濃厚な糖みつ状態の濃度になった。しかしながら、この濃密化が大きくなつて、適当な攪拌を妨害する場合、この物質を液状に保つために少量の水を加えてもよい。所望の程度の縮合が達成された後、この混合物を冷却した。

第 1 表

試料	モル比 水酸化ナトリウム： 水酸化カリウム	沈殿物に占有 される容器の 容積(%)	沈殿物の特性
A	すべて水酸化ナトリウム	16	大きく、硬い針状結晶
B	1:1	6	非晶性の流動性フロック(floc)
C	1:2	6	非晶性の流動性フロック
D	1:3	32	非晶性のやや流動性フロック

次に下記のアルカリ金属水酸化物を用いて生じ

た縮合生成物の一部を中和した：

- A) 水酸化ナトリウム
- B) 水酸化ナトリウム：水酸化カリウム、1：
1モル比
- C) 水酸化ナトリウム：水酸化カリウム、1：
2モル比
- D) 水酸化ナトリウム：水酸化カリウム、1：
3モル比

少なくともナフタレンスルホン酸-ホルムアルデヒド生成物を中和するまでこのアルカリ金属水酸化物を加えた。

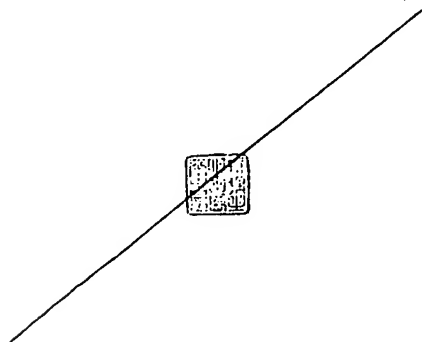
試料(A)、(B)、(C)及び(D)の各々を0°Fに凍結し、次に徐々に33~34°Fに解氷した。

下記の表に上記のアルカリ金属水酸化物の添加により生じる塩の特性を示す：

試料Dにおける沈殿の量は比較的多いが、この沈殿は非晶性でやや流動性であつた。この水酸化ナトリウム：水酸化カリウムのモル比を用いて生じさせた分散剤は従来の貯蔵及び調合装置に適するものであつた。

実施例2

各々セメント7690g、3/4-インチの粗い破石21400g、砂17650g、及び第2表に示すような水を含む6種のセメント混合物を調製した。これらの混合物に空気導入剤(DARAVAIR, W. R. Grace & Co., Cambridge Mass.製)並びに第2表に示す量及びタイプのナフタレンスルホン酸及びホルムアルデヒドの縮合生成物を加えた。



第 2 表

試料	タイプIのセメントの商標	水/セメント比	空気導入剤 (セメント1ポンド 当りのFl.オンス)	A* (セメントの重量を 基準とする%)	B** (セメントの重量を 基準とする%)
E	一般的な Atlas. Hannibal	0.56	0.6	0.0	0.0
F	一般的な Atlas. Hannibal	0.49	0.6	0.4	0.0
G	一般的な Atlas. Hannibal	0.49	0.6	0.0	0.4
H	理想的な Castle Hayne	0.58	0.7	0.0	0.0
I	理想的な Castle Hayne	0.52	0.7	0.4	0.0
J	理想的な Castle Hayne	0.54	0.7	0.0	0.4

*A ナフタレンスルホン酸及びホルムアルデヒドの縮合生成物のナトリウム塩。

**B ナフタレンスルホン酸及びホルムアルデヒドの縮合生成物のナトリウム/カリウム塩
(ナトリウム/カリウムのモル比=1:2)

各々のコンクリート試料に対してスランブ試験及び圧縮強さ試験を行つた。また各々のコンクリート試料に対する空気の数、及び単位容積当りの重量を記録した。この試験結果を第3表に示す。

一、試料E及びHの特性を超えるものであつた。

第 3 表

試料	スランブ (インチ)	空気 (%)	単 位 重 量 (pcf)	圧縮強さ (psi)		
				1 日	7 日	28 日
E	2.25	5.6	141.9	1194	2844	3990
F	2.00	5.0	143.8	2280	4058	4779
G	1.50	5.0	143.5	2248	4073	4891
H	3.00	5.2	142.4	1000	3248	3905
I	2.00	4.5	145.1	1291	4260	4980
J	2.25	4.5	145.1	1272	4053	4816

第3表に明確に示されているように、本発明の分散剤を用いた組成物、即ち試料G及びJは従来の分散剤を含む試料、試料F及びIの特性と実質的に等しい特性を示し、そして未処理のコンクリ

特許出願人 ダブリュー・アール・グレイス・
アンド・カンパニー

代 理 人 弁 理 士 小 田 島 平 吉

